

10-
86-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 590 980

(21) N° d'enregistrement national :

85 17852

(51) Int Cl⁴ : G 01 K 7/04.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 3 décembre 1985.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : *THERMOCOAX et Cie, Société en nom collectif.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Gilles Bailleul.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP « Brevets » n° 23 du 5 juin 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

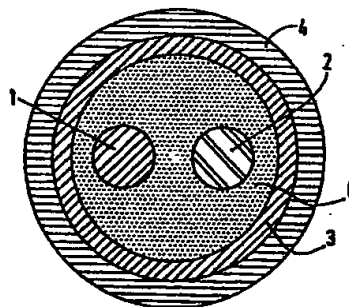
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Claudine Lottin.

(54) Thermocouple pour la mesure de températures élevées dans des milieux corrosifs.

(57) Thermocouple pour la mesure des températures élevées, utilisé en milieu corrosif, formé d'une jonction entre deux fils métalliques de nature différente noyés dans un isolant minéral réfractaire, et enrobé d'une gaine métallique de protection, caractérisé en ce que la gaine métallique est formée d'une ou plusieurs couches, telles que la couche en contact avec l'isolant minéral est constituée du même métal que l'un des deux fils formant la jonction et telles que la couche en contact avec le milieu corrosif est choisie parmi les métaux dont le coefficient de dilatation est compatible avec celui des autres matériaux auxquels elle est associée et dont les propriétés mécaniques sont appropriées à résister à la fois aux températures élevées et à l'ambiance corrosive envisagée.

Application : mesure des températures supérieures à 1 200 °C en milieu corrosif.



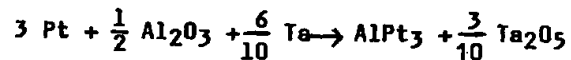
FR 2 590 980 - A1

THERMOCOUPLE POUR LA MESURE DE TEMPERATURES ELEVEES DANS DES
MILIEUX CORROSIFS

L'invention concerne un thermocouple pour la mesure de températures élevées, utilisé dans des milieux corrosifs et typiquement formé d'une jonction entre deux fils métalliques de nature différente noyés dans un isolant minéral réfractaire et enrobé d'une gaine métallique de protection.

L'invention trouve son application dans la mesure des températures élevées, en milieu corrosif notamment dans les réacteurs nucléaires, dans la sidérurgie, dans les industries du pétrole, dans l'industrie chimique, etc...

De tels thermocouples sont connus par exemple des articles de W.H. CHRISTIE, T.G. KOLLIE, R.L. ANDERSON dans "Journal of the less-Common Metals" (1978). En particulier l'article intitulé "Large décalibration in Ta-Sheathed, Al₂O₃-insulated Pt/Rh thermocouple assemblies during heating to 1330°C" (N°57 p.9-27) décrit des thermocouples dont les fils métalliques formant la jonction Pt/Rh sont noyés dans un matériau réfractaire formé de poudre d'alumine (Al₂O₃) enrobés dans une gaine de protection en tantale (Ta). Des mesures décrites dans le document cité montrent qu'au-delà de 1100°C ce thermocouple est instable du fait que le platine entrant dans la composition de la jonction sert de catalyseur pour décomposer l'isolant réfractaire tel que l'alumine Al₂O₃ et les traces de magnésie MgO et de silice SiO₂ qu'elle contient, et du fait que la gaine est en un métal réactif à l'oxygène, tel que le tantale. La réaction entre le platine du thermocouple, l'isolant réfractaire et le tantale de la gaine s'écrit alors :



Ces variations de composition du dispositif formant le thermocouple entraîne donc son instabilité à haute

température dans des proportions très considérables.

Un autre article des mêmes auteurs dans la même publication, intitulé "Ion microprobe investigation of large décalibrations in Inconel-Sheathed magnesia-insulated platinum-Rhodium/Platinum thermocouple assemblies during use at 1200°C" (N°59, p.17-33) montre que le même phénomène existe lorsque la gaine est faite en Inconel (D) qui s'oxyde à des températures supérieures à 1100°C et produit un environnement propice à la réduction de l'isolant réfractaire par le platine.

On peut encore citer un article des mêmes auteurs intitulé "Décalibration of Sheathed Thermocouples" publié dans "Temperature, its Measurement and Control in Industry" par "The American Institute of Physics" (Vol.5). Ce document montre qu'un thermocouple réalisé à l'aide d'une jonction entre les fils de Microsil et de Nisil subit une forte décalibration à haute température lorsque la gaine est réalisée en acier inoxydable, du fait qu'il existe un potentiel de diffusion des atomes de la gaine vers les fils à travers l'isolant. Ce document montre enfin qu'une amélioration peut au contraire être obtenue lorsqu'une gaine en Inconel (D) est utilisée.

De l'étude de l'ensemble de ces documents concernant les thermocouples utilisés en haute température, il ressort un enseignement assez contradictoire sur le choix de la gaine pour éviter la décalibration à haute température, et aucun enseignement pour réaliser des thermocouples à la fois stables à très haute température et résistants mécaniquement en atmosphère corrosive.

C'est pourquoi la présente invention propose un nouveau dispositif de thermocouple qui permet de résoudre ces deux problèmes à la fois.

Selon la présente invention, ce but est atteint au moyen d'un thermocouple tel que décrit dans le préambule et caractérisé en ce que la gaine métallique est formée d'une ou plusieurs couches, telles que la couche en contact avec

l'isolant minéral est constituée du même métal que l'un des deux fils formant la jonction et telles que la couche en contact avec le milieu corrosif est choisie parmi les métaux dont le coefficient de dilatation est compatible avec celui des autres matériaux auxquels elle est associée et dont les propriétés mécaniques sont appropriées à résister à la fois aux températures élevées et à l'ambiance corrosive envisagée.

Selon une réalisation particulière, ce thermocouple est caractérisé en ce que la gaine est formée d'une seule couche qui est du même métal que l'un des fils de la jonction, ce métal étant en outre résistant mécaniquement à la corrosion.

Selon une autre réalisation particulière, ce thermocouple est caractérisé en ce que la gaine métallique est formée de deux couches, une première couche dite interne en contact avec l'isolant minéral formée du même métal que l'un des deux fils de la jonction, et une deuxième couche dite externe formée d'un métal résistant à la corrosion.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description suivante illustrée par les figures annexées dont :

- la figure 1 qui montre en coupe un thermocouple selon l'invention dans un premier exemple de réalisation ;
- la figure 2 qui montre en coupe un thermocouple selon l'invention dans un second exemple de réalisation.

Tel que représenté aussi bien sur les figures 1 et 2, le thermocouple comprend d'abord deux fils 1 et 2, de nature différente formant la jonction (les coupes transversales des figures 1 et 2 montrant le thermocouple dans un plan différent de celui de la jonction). Ce thermocouple comprend ensuite une gaine 3 destinée à la protection mécanique des fils de la jonction, ainsi qu'à former la masse électrique. Le thermocouple comprend encore, disposé entre les fils de la jonction et la gaine 3, un matériau isolant réfractaire 6, sous forme de poudre compactée.

Ce matériau isolant réfractaire peut être dans

tous les cas d'un type connu, choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la magnésie (MgO), la silice (SiO_2) ou un mélange de ces éléments.

05 D'autre part, selon l'invention, dans tous les cas également la couche métallique constituant la gaine en contact avec l'isolant minéral est formée du même métal que l'un des deux fils de la jonction.

10 Dans un premier exemple de réalisation illustré par la figure 1, la jonction peut être constituée d'un fil 2 de platine (Pt) et d'un fil 1 de platine-rhodié (Pt-Rh). Dans ce cas la gaine 3 sera constituée de façon avantageuse en platine-rhodié. La gaine 3 pourrait aussi être faite de platine pur. Mais il est plus avantageux de choisir le platine-rhodié qui est plus résistant mécaniquement. Par contre le rhodium
15 pur ne peut être employé dans l'état actuel de la technique car il est difficilement usinable, et en particulier il n'est pas ductile.

Comme la gaine 3 est de même nature chimique que les fils de la jonction, il n'apparaîtra à haute température
20 aucune modification des composants du thermocouple due aux propriétés de catalyseur du platine où à la diffusion des atomes de la gaine.

D'autre part, la gaine 3 étant en platine-rhodié, est extrêmement résistante aux agents corrosifs les plus di-
25 vers. Aucune autre couche ne sera donc nécessaire.

La figure 2 illustre un second exemple de réalisation de l'invention dans lequel, la jonction peut être constituée d'un fil d'alliage Nickel-Chrome-Silicium (dans lequel le silicium entre dans les proportions d'environ 1,4 % et le chrome d'environ 14 % en poids) et d'un second fil d'alliage
30 Nickel-Silicium-Magnésium (dans lequel le magnésium entre dans les proportions d'environ 0,1 %, et le silicium d'environ 4,5 % en poids). La gaine 3 pourra être alors avantageusement soit en Nickel-Chrome-Silicium, soit en Nickel-Silicium-Magnésium.
35

Dans ce second exemple de réalisation, la stabilité du thermocouple à haute température est assurée du fait que la gaine 3 est de même nature que l'un des fils de la jonction.

05 Mais le métal formant la gaine 3 peut être considéré comme insuffisamment résistant à la corrosion. Dans ce cas, selon l'invention, il est adjoind à la gaine 3, dite alors couche interne, une couche supplémentaire 4, dite couche
10 externe qui est choisie en un métal dont le coefficient de dilatation est adapté à celui de la couche 3, et dont les propriétés mécaniques sont appropriées à résister aux températures élevées et à l'ambiance corrosive envisagée.

Dans le second exemple de réalisation cité, la couche externe 4 sera avantageusement réalisée en INCONEL (D) ou
15 en INCOLOY (D).

Ainsi dans un cas comme dans l'autre, le thermocouple selon l'invention est à la fois stable aux températures supérieures à 1200° puisqu'il n'existe plus de réaction chimique destructive possible entre les fils, la gaine et l'isolant minéral, et d'autre part un tel thermocouple est parfaitement résistant à la corrosion.
20

25

30

35

REVENDECATIONS :

1. Thermocouple pour la mesure des températures élevées, utilisé en milieu corrosif, formé d'une jonction entre deux fils métalliques de nature différente noyés dans un isolant minéral réfractaire, et enrobé d'une gaine métallique de protection, caractérisé en ce que la gaine métallique est formée d'une ou plusieurs couches, telles que la couche en contact avec l'isolant minéral est constituée du même métal que l'un des deux fils formant la jonction et telles que la couche en contact avec le milieu corrosif est choisie parmi les métaux dont le coefficient de dilatation est compatible avec celui des autres matériaux auxquels elle est associée et dont les propriétés mécaniques sont appropriées à résister à la fois aux températures élevées et à l'ambiance corrosive envisagée.
2. Thermocouple selon la revendication 1, caractérisé en ce que la gaine est formée d'une seule couche qui est du même métal que l'un des fils de la jonction, ce métal étant en outre résistant mécaniquement à la corrosion.
3. Thermocouple selon la revendication 1, caractérisé en ce que la gaine métallique est formée de deux couches, une première couche dite interne en contact avec l'isolant minéral formée du même métal que l'un des deux fils de la jonction, et une deuxième couche dite externe formée d'un métal résistant à la corrosion.
4. Thermocouple selon la revendication 2, caractérisé en ce que la jonction est faite d'un fil de platine (Pt) et d'un fil de platine-rhodié (Pt-Rh) et en ce que la gaine est faite d'une couche choisie parmi le platine ou le platine-rhodié.
5. Thermocouple selon la revendication 3 caractérisé en ce que la jonction est entre un fil de nickel-chrome-silicium (dans lequel le chrome entre dans les proportions de 14 %, et le silicium de 1,4 % de poids) et entre un fil de nickel-silicium-magnésium (dans lequel le silicium entre dans

les proportions de 4,5 % et le magnésium de 0,1 % en poids), en ce que la couche dite interne de la gaine métallique est constituée d'un de ces deux métaux, et en ce que la couche dite externe est constituée d'un métal choisi par exemple parmi
05 l'INCONEL (D) ou l'INCOLOY (D).

6. Thermocouple selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'isolant minéral est choisi parmi l'alumine (Al_2O_3), la magnésie (MgO), la silice (SiO_2) ou un mélange de ces matériaux, en poudre compactée.

10 7. Thermocouple selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est utilisable à des températures supérieures à 1200°C.

15

20

25

30

35

